

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-17430

(43) 公開日 平成9年(1997)1月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平7-288819	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)11月7日	(72) 発明者	高西 慶次郎 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平6-275432	(72) 発明者	松田 良夫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平6(1994)11月9日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-101081		
(32) 優先日	平7(1995)4月25日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 正極活物質、その製造方法およびそれを用いた非水溶媒系二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高容量で充放電サイクルに優れた高性能の正極活物質およびそれを用いた二次電池。

【解決手段】 化学式 $Li_{1-x-a} A_x Ni_{1-y-b} B_y O_2$ (但し、AはSrまたはBa、もしくはMg、Ca、SrおよびBaの中から選ばれた少なくとも2種のアルカリ土類金属元素、のいずれかであり、BはNiを除く少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中X、Yは、 $0 < X \leq 0.10$ 、 $0 < Y \leq 0.30$ 、a、bは、 $-0.10 \leq a \leq 0.10$ 、 $-0.15 \leq b \leq 0.15$ ；但し、XはAの総モル数を表し、Aが2種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、Xは全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、YはBの総モル数で表し、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、YはNiを除く全遷移金属元素の総モル数である) で表される化合物であることを特徴とする正極活物質及びこれを用いた非水溶媒系二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】化学式 $Li_{1-x-a} A_x Ni_{1-y-b} B_y O_2$

(但し、Aはストロンチウムまたはバリウム、もしくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中から選ばれた少なくとも2種のアルカリ土類金属元素、のいずれかであり、BはNiを除く少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中X、Yは、 $0 < X \leq 0.10$ 、 $0 < Y \leq 0.30$ 、a、bは、 $-0.10 \leq a \leq 0.10$ 、 $-0.15 \leq b \leq 0.15$;但し、XはAの総モル数を表し、Aが2種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、Xは全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、YはBの総モル数を表し、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、YはNiを除く全遷移金属元素の総モル数である)で表される化合物であることを特徴とする正極活物質。

【請求項2】Aがストロンチウムまたはバリウムであることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項3】Aがマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの中から選ばれた少なくとも2種以上のアルカリ土類金属元素であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項4】 $0 < X \leq 0.08$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項5】 $0 < X \leq 0.05$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項6】 $0 < Y \leq 0.25$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項7】 $0 < Y \leq 0.20$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項8】 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項9】 $-0.02 \leq a \leq 0.02$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項10】 $-0.08 \leq b \leq 0.08$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項11】 $-0.04 \leq b \leq 0.04$ であることを特徴とする請求項1記載の正極活物質。

【請求項12】リチウムおよびAを含む出発原料を、ニッケルおよびBを含む出発原料に対して化学量論比で1.00以上、1.25以下の割合で調合し、かつ、原料を酸化雰囲気中で焼成後、生成したアルカリ分を除去することを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項13】該アルカリ分の除去が、水洗によることを特徴とする請求項12記載の正極活物質の製造方法。

【請求項14】リチウムおよびAを含む出発原料を、ニッケルおよびBを含む出発原料に対して化学量論比で0.90以上、1.00未満の割合で調合し、酸化雰囲気中で焼成することを特徴とする請求項1記載の正極活物質の製造方法。

【請求項15】請求項1記載の正極活物質を用いることを特徴とする非水溶媒系二次電池。

【請求項16】不可逆容量を有する活物質を用いた負極と、正極活物質と化学式 $Li_2 CuO_2$ で表されるリチウム・銅複合酸化物を含有する正極で構成されることを特徴とする非水溶媒系二次電池。

【請求項17】該活物質が請求項1記載の活物質であることを特徴とする請求項16記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項18】請求項12～14記載の方法で製造された正極活物質を用いることを特徴とする請求項15または16記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項19】負極活物質に炭素質材料を用いることを特徴とする請求項15または16記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項20】該炭素質材料が、炭素繊維であることを特徴とする請求項15または16記載の非水溶媒系二次電池。

【請求項21】該炭素繊維が平均長100μm以下の短繊維状であることを特徴とする請求項15または16記載の非水溶媒系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、正極活物質、およびその製造方法、およびかかる正極活物質を用いた非水溶媒系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラやノート型パソコン等のポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケル・カドミウム電池であるが、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上は困難である。そのため、比重が0.534と固体の単体中最も軽いうえ、電位が極めて卑であり、単位重量当たりの電流容量も金属負極材料中最大であるリチウム金属を使用するリチウム二次電池が検討された。

【0003】しかし、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、放電時に負極の表面に樹枝状のリチウム(デンドライト)が再結晶し、充放電サイクルによってこれが成長する。このデンドライトの成長は、二次電池のサイクル特性を劣化させるばかりではなく、最悪の場合には正極と負極が接触しないように配置された隔膜(セパレータ)を突き破って、正極と電気的に短絡、発火して電池を破壊してしまう。そこで、例えば、特開昭62-90863号公報に示されているように、コークス等の炭素質材料を負極とし、アルカリ金属イオンをドーピング、脱ドーピングすることにより充放電を繰り返す二次電池が提案された。これによって、上述したような充放電の繰り返しにおける負極の劣化問題を回避でき

ることが分かった。また、このような各種炭素質材料は、アニオンをドーピングして正極として用いることも可能である。上記の炭素質材料へのリチウムイオンあるいはアニオンのドーピングを基本原理とする電極を利用した二次電池としては、特開昭57-208079号公報、特開昭58-93176号公報、特開昭58-192266号公報、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報、特開平3-66856号公報等が公知である。

【0004】このような炭素質材料としては、粉末の形状のもの、炭素繊維（長繊維状、短繊維状）あるいは炭素繊維構造体など、いずれの形態で用いてもよい。

【0005】さらに、最近では、高エネルギー密度化の要求に応えるべく、電池電圧が4V前後を示すものが現れ、注目を浴びている。電池電圧の高電圧化は、正極に高電位を示す活物質の探索、開発によって進められ、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物が知られている。なかでも、 Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1.0$)、 Li_xNiO_2 ($0 < x \leq 1.0$) などが、高電位、安定性、長寿命という点から最も有望であると考えている。このなかでも、 LiNiO_2 は、 LiCoO_2 に比べて、原料がコスト安であり、かつ、供給が安定していること、さらには、4V級の活物質ではあるが、充電電位が幾分低いことから電解液の分解が抑制される、などという利点から、特に精力的に研究が進められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 LiNiO_2 は、 100mAh/g 程度の比較的低い放電容量で充放電を繰り返した場合は、サイクル寿命特性には特に問題がないが、 100mAh/g 程度以上の放電容量で充放電を繰り返した場合は、著しい容量劣化を起こし、実用上使用不可能であるという課題があった。

【0007】ここで、本発明者らが、 LiNiO_2 を正極活物質に用いたリチウム二次電池の充放電サイクルによる放電容量の劣化の原因について検討した結果、次の2つの理由によってサイクル劣化が著しく起こるのではないかとの結論を得た。すなわち、(1) ニッケルと酸素との共有結合が弱く、充電時リチウムをデインターカレーションした時、層状構造を維持できず、部分的に構造が破壊され、その後の放電時にリチウムがインターカレーションする場所が減少することにより放電容量の劣化を起こす、(2) LiCoO_2 の場合、充電時にリチウムのデインターカレーションに伴って生じた4価のコバルトが、3d軌道(t_{2g})に不対電子を有するため、充電中に電子伝導性が増加するのに対して、 LiNiO_2 の場合、充電時に生じた4価のニッケルは、3d軌道(t_{2g})が6個の電子で満たされており不対電子が存在しないために充電中に電子伝導性が低下し、その結果、放電初期に大きな過電圧を生じて放電容量の劣化を起

す、と考えられる。

【0008】 LiNiO_2 の場合は、(1)と(2)が同時に起こるため、充放電サイクルに伴って、著しいサイクル劣化を引き起こすと考えられる。そのため、

(1)と(2)の両方を解決しないと実用上のサイクル寿命特性の改善にはならない。そこで、以前から、特に(1)に関して、特開平5-299092 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$)、特開平6-150929 ($\text{Li}_x\text{M}_y\text{NiO}_2$; MはNa、Kのうち少なくとも1つ)、特開平5-325966など幾つかの改善が提案されてきた。特開平6-150929は、リチウムの一部をナトリウムまたはカリウムに置換することによって、充電時リチウムをデインターカレーションした時、層状構造を維持しようとするものであるが、この場合、リチウム層のナトリウムまたはカリウムがリチウムイオンの拡散を阻害してしまい、放電容量を低下させてしまうという欠点がある。特開平5-299092および特開平5-325966は、ニッケルの一部をマンガンあるいはコバルトに置換することによって、充電時リチウムをデインターカレーションした時、層状構造を維持しようとするものであるが、少なくとも百回以上のサイクル特性を要求される実用上のサイクル劣化改善には不十分である。

【0009】更に、特開平4-171659号公報には、コバルト酸リチウム等の複合酸化物におけるリチウムの一部をアルカリ土類金属であるマグネシウムに置換した化合物についての記載がある。しかしながら、コバルト酸リチウムに比べ、より高容量化が期待されるニッケル酸リチウムにおいてこの手法を適用した場合の効果についての具体的記載はなく、本発明者らがニッケル酸リチウムおよびニッケル・コバルト複合酸リチウムにおいて10%以上のリチウムをアルカリ土類金属と置換したところ、著しく容量が低下するという結果を得た。サイクル劣化改善の傾向は見られるものの、本来これらの酸化物に期待されている高容量という特徴を考慮すると、実用上不十分であると言わざるを得ない。

【0010】また、(2)に関しても、特開昭62-90863号公報、特開平6-124707など幾つかの改善が提案されてきた。特開昭62-90863号公報 ($\text{A}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_2$; Aはアルカリ金属、Mは遷移金属、NはAl、In、Snの少なくとも1種)は、ニッケルの一部をアルミなどに置換することによって、電子伝導性を付与しようとするものであるが、放電電圧が低下する傾向があり、本来リチウム電池に期待されている高電圧、高エネルギー密度という特徴を損なってしまうという欠点がある。特開平6-124707 ($\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$; MeはCu、Zn、Agのいずれか)は、ニッケルの一部を銅などの遷移金属元素で置換することによって、置換した銅などの遷移金属元素によって電子伝導性を付与しようとするものであるが、サイクル寿命特性の向上については何の記載もない。

【0011】また、特開平5-283076 ($\text{Li}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$; MeはTi、V、Mn、Feのいずれか)は、ニッケルの一部をチタンなどの遷移金属元素に置換することによって、充電時リチウムをデインターカレーションした時、置換したチタンなどの遷移金属元素によって層状構造を維持し、かつ、電子伝導性を付与しようとするものであるが、少なくとも百回以上のサイクル寿命特性を要求される実用上のサイクル劣化改善にはまだ不十分である。

【0012】一方、これらリチウム・ニッケル複合酸化物の合成に当たっては、例えば LiNiO_2 という組成の活物質を合成する場合、リチウム源として水酸化リチウム、炭酸リチウムもしくは硝酸リチウム等を、ニッケル源としては水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、もしくは酸化ニッケル等を用い、リチウム原子数が1に対して、ニッケル原子数が1となるように混合し酸化雰囲気中で焼成するのが一般的な方法である。合成された LiNiO_2 は六方晶系の $R-3m$ の空間群に属しており、理想的には c 軸方向にニッケル、酸素、リチウムの各原子からなる面が秩序正しく積み重なった層状構造を形成している。しかしながら、微妙な焼成条件の変化により、一部のニッケル原子が容易にリチウム原子層に入り込むため、生成した活物質におけるリチウムとニッケルの原子数比は1対1にはならず、その組成式は $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($x>0$)で表される化合物になってしまう。これは焼成時にリチウム源の余剰分が存在することを意味し、最終的には酸化リチウムあるいは水酸化リチウムといった強アルカリ性物質として活物質中に混入することになる。この混入した強アルカリ性物質は、活物質の電池電極への加工性ならびに電解液等に悪影響を及ぼし、電池特性の低下を招くばかりでなく、その生産性や再現性をも低下させてしまう。したがって、ニッケル原子のリチウム原子層への混入を抑制し、再現性よく目的組成の活物質を得る合成法の確立と、合成した活物質への強アルカリ性物質の混入を抑制することがニッケル系正極活物質を用いた二次電池を開発する上で重要な課題といえる。

【0013】更に、炭素質材料を負極として用いた電極では、初期の充電容量に対して放電容量が小さい(初期容量損失が大きい)という問題を有している。初期容量損失は、炭素体の種類にもよるが、20~60%と非常に大きく、数回の充放電の後にはじめて10%以下となることが知られている。特に、炭素体を負極として用い、この負極炭素体へのリチウムイオンのドーピングや脱ドーピングを利用したリチウムイオン二次電池においては、初期容量損失があることは大きな問題である。このリチウムイオン二次電池では、負極炭素体ヘドーブされるリチウムイオンは、電解液を介して正極から供給される。初期容量損失に相当する余分なりチウム量の分だけ正極も余分に入れる必要がある。このため、電池の体

積あるいは重量増加になり、エネルギー密度の点で不利になっていた。

【0014】初期容量損失の原因としては、炭素体中の脱ドーブされにくい部分にアルカリ金属イオンがドーブされることによる不可逆反応、炭素表面の官能基による溶媒や電解質の分解などの副反応、といった様々な理由が挙げられる。

【0015】本発明は、上記従来技術の欠点を解消しようとするものであり、高容量で充放電サイクルに優れた正極活物質およびそれを用いた高性能の二次電池を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有するものである。

【0017】「(1)化学式 $\text{Li}_{1-x-a}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y-b}\text{B}_y\text{O}_2$ (但し、Aはストロンチウムまたはバリウム、もしくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中から選ばれた少なくとも2種のアルカリ土類金属元素、のいずれかであり、BはNiを除く少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中X、Yは、 $0<X\leq 0.10$ 、 $0<Y\leq 0.30$ 、 a 、 b は、 $-0.10\leq a\leq 0.10$ 、 $-0.15\leq b\leq 0.15$; 但し、XはAの総モル数を表し、Aが2種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、Xは全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、YはBの総モル数を表し、Bが2種以上の遷移金属元素からなる場合は、YはNiを除く全遷移金属元素の総モル数である)で表される化合物であることを特徴とする正極活物質、(2)リチウムおよびAを含む出発原料を、ニッケルまたはBを含む出発原料に対して化学量論比で1.00以上、1.25以下の割合で調合し、かつ、原料を酸化雰囲気中で焼成後、生成したアルカリ分を除去することを特徴とする上記(1)記載の正極活物質の製造方法、(3)リチウムおよびAを含む出発原料を、ニッケルまたはBを含む出発原料に対して化学量論比で0.90以上、1.00未満の割合で調合し、酸化雰囲気中で焼成することを特徴とする上記(1)記載の正極活物質の製造方法、

(4)上記(1)記載の正極活物質を用いることを特徴とする非水溶媒系二次電池、(5)不可逆容量を有する活物質を用いた負極と、正極活物質と化学式 Li_2CuO_2 で表されるリチウム・銅複合酸化物を含有する正極で構成されることを特徴とする非水溶媒系二次電池。」

【0018】

【発明の実施の態様】本発明者らは、サイクル寿命特性の改善を鋭意検討した結果、化学式 $\text{Li}_{1-x-a}\text{A}_x\text{Ni}_{1-y-b}\text{B}_y\text{O}_2$ (但し、Aはストロンチウムまたはバリウム、もしくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中から選ばれた少なくとも2種のアルカリ土類金属元素、のいずれかであり、BはNiを除く少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中X、

Y は、 $0 < X \leq 0.10$ 、 $0 < Y \leq 0.30$ 、 a 、 b は、 $-0.10 \leq a \leq 0.10$ 、 $-0.15 \leq b \leq 0.15$ ；但し、 X は A の総モル数を表し、 A が 2 種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、 X は全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、 Y は B の総モル数を表し、 B が 2 種以上の遷移金属元素からなる場合は、 Y は Ni を除く全遷移金属元素の総モル数である）という一般的な化学式を有する正極活物質を見出すに至ったのである。ここで、遷移金属元素としてはマンガン、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルトが、それぞれ同様の効果を示した。

【0019】これは、リチウムと置換する 1 種以上のアルカリ土類金属元素の量をリチウムの 10% 以内と小さくすることによって、容量の低下を抑えつつサイクル寿命特性の改善を達成することができ、かつ、ニッケルと遷移金属元素を置換することによって、層状構造を維持し、かつ、電子伝導性を付与することが可能になり、アルカリ土類金属元素の効果と相乗的に作用しあって、良好なサイクル寿命特性が得られたものと推測される。

【0020】また、 X が 0.10 よりも大きくなると、前述のとおりリチウムと置換したアルカリ土類金属元素がリチウムイオンの拡散を阻害してしまい、逆に抵抗成分になって放電容量を大きく低下させてしまう。放電容量の低下を抑えるには X は 0.08 よりも小さい方がより好ましく、さらに好ましくは 0.05 より小さい方がよい。また、 Y が 0.3 よりも大きくなると結晶構造が不安定になりサイクル寿命特性が悪くなってしまう。好ましくは、 Y は 0.25 よりも小さい方が、さらに好ましくは Y は 0.2 よりも小さい方がよい。

【0021】さらに、 a と b は、化学量論性からのずれを表す。 a が -0.10 よりも小さくなると、正極ペーストが混練中にゲル化してしまい、逆に 0.10 よりも大きくなると、放電容量が減少してしまう。この点から、 $-0.05 \leq a \leq 0.05$ がより好ましく、さらに好ましくは $-0.02 \leq a \leq 0.02$ である。また、 b が -0.15 よりも小さくなると、放電容量が減少してしまい、逆に 0.15 よりも大きくなると、正極ペーストが混練中にゲル化してしまう。このことから、 $-0.08 \leq b \leq 0.08$ がより好ましく、さらに好ましくは $-0.04 \leq b \leq 0.04$ である。

【0022】ここで、本発明に係わるアルカリ土類金属元素などの成分を添加、置換固溶させる場合、目的組成に正確に調合しても、再現性よく目的組成の活物質を得ることは非常に困難であった。これは前述したようにニッケル原子のリチウム原子層への混入が主な原因と考えられるが、それを抑制しつつ置換固溶を目的組成通りに達成するため鋭意検討を行った結果、以下のような合成法を見いだした。

【0023】すなわち、(1) リチウムおよびアルカリ土類金属元素を含む出発原料を、ニッケルおよび遷移金

属元素を含む出発原料に対して過剰に調合し、焼成後、生成した強アルカリ性物質を、例えば水洗等によって除去した。このときリチウムイオンとアルカリ土類金属イオンをより均一に混合させるため、用いるリチウム源としては融点の低いものが好ましく、必要に応じて焼成の際の昇温時にリチウム源の融点付近で温度を適当な時間だけ保持してもよい。これにより再現性よく目的組成の活物質が得られ、また水洗等によって生成した強アルカリ性物質を除去しているため、前述したような活物質の電極への加工性等に対する悪影響もなく、高容量で高いサイクル保持率を有する正極を作成することができた。

【0024】さらに、(2) 水洗等による強アルカリ性物質除去操作を行わずに、最終活物質へのその混入を防止する方法として、原料を混合する際、ニッケルを含む全遷移元素原子数を 1 とした時、リチウムとアルカリ土類金属元素とを合わせた全原子数を 1 より少なくするという方法も見いだした。これにより合成した活物質中には強アルカリ性物質が生成せず、活物質の電極への加工性等は格段に改良できる。ところで一般に、例えば $LiNiO_2$ を合成する場合において、リチウム原子数をニッケルのそれよりも少なくすると、ニッケル原子がリチウム原子層により多く入り込み、結晶内リチウムイオンの拡散阻害による容量低下、ならびに岩塩型結晶の生成によるサイクル特性の低下をもたらすことが知られている (R.V.Moshtev et al., Journal of Power Sources 54 329 (1995))。それに対し本発明のようにアルカリ土類金属を含有するニッケル系正極活物質の場合は、該合成法を用いてもそのような電気化学的特性の低下はほとんど観測されなかった。すなわち本発明の正極活物質はその高い電気化学的性能だけでなく、従来、非常に精密な条件設定が必要とされていたニッケル系正極活物質の合成条件を、より簡便で再現性の高いものにしたという点でも極めて有用といえる。

【0025】次に本発明の正極活物質の製造方法について述べる。原料のリチウム化合物としては、一般的な炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、水酸化リチウム、などの塩またはその水和物、または酸化リチウム、過酸化リチウムなどの酸化物やヨウ化リチウムなどが挙げられる。ニッケルについても同様の塩またはその水和物、酸化物が挙げられ、他のアルカリ土類金属および 3d 遷移金属についても同様の出発原料が用いられる。いずれの出発原料を用いても、その合成条件さえ最適化すれば同様の正極活物質が得られる。

【0026】リチウムおよび添加元素であるアルカリ土類金属元素を目的の化学量論比よりも 1.00~1.25 倍多くなるように出発原料を調合する。こうして調合した原料を十分に混合した後、必要があれば成型して固相反応を起こしやすくした後、空気や純酸素などの酸化雰囲気中で、通常 300~800℃ で予備焼成する。そして、ボールミルや擂潰機などを用いて二次粒子を解砕

した後、再び酸化雰囲気中で、通常500～900℃で本焼成後、生成した強アルカリ性物質（リチウムあるいはアルカリ土類金属酸化物）を除去し、次いで粉碎や分級操作などによって、粒度調整して正極活物質とした。この操作によって、より均質かつ再現性のある組成が得られることを組成分析によって確認している。

【0027】強アルカリ性物質除去操作を行わない方法については、リチウムおよび添加元素であるアルカリ土類金属元素を全遷移金属元素よりも0.9～1.00倍のモル比になるように出発原料を調合し、以下同様に焼成、次いで粉碎や分級操作を施し正極活物質とした。

【0028】本発明に用いられる負極炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものが用いられる。炭素質材料の電子伝導性が集電の目的に対して充分でない場合、導電剤を添加することも好ましい。

【0029】また、炭素質材料が炭素繊維の場合、用いられる炭素繊維としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものが用いられる。具体的には、ポリアクリロニトリル（PAN）から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが挙げられるが、そのほかに、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素繊維でも構わない。これらの炭素繊維の中で、炭素繊維が用いられる電極および電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素繊維が適宜選択されることが必要となる。上記炭素繊維の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素繊維やピッチ系炭素繊維が好ましく、この中でも、東レ（株）製の“トレカ”Tシリーズ、または、“トレカ”MシリーズなどのPAN系炭素繊維、メゾフェーズピッチコークスを焼成して得られるピッチ系炭素繊維がさらに好ましく用いられる。

【0030】炭素繊維を電極にする際には、どのような形態をとっても構わないが、一軸方向に配置したり、もしくは布帛状やフェルト状の構造体にするなどが、好ましい形態となる。布帛状あるいはフェルト状などの構造体としては、織物、編物、組物、レース、網、フェルト、紙、不織布、マットなどが挙げられるが、炭素繊維の性質や電極特性などの点から、織物やフェルトなどが好ましい。また、炭素繊維を銅箔などの集電体に結着剤などで貼り付けて使用してもよく、さらに炭素粉末などの導電剤を添加してもよい。操作性、生産性を考慮する

と、さらに好ましくは短繊維状の炭素繊維である。通常の炭素粉末同様、導電剤、結着剤とともに電極化して用いることができ、さらに炭素繊維特有の構造特性も有している。平均長100μm以下が取り扱いやすく、高嵩密度化が可能なのでより好ましい。炭素質材料を負極として用いる場合には、正極中に、リチウムをデインターカレートした後、その後の電気化学反応に関与しない化学式 Li_2CuO_2 で表されるリチウム・銅複合酸化物を含有させてもよい。これにより負極が有している初期容量損失を補償し、前述の正極活物質中のリチウムを有効利用することができる。更に、このリチウム・銅複合酸化物の初期充電時のリチウムのデインターカレート量は、前述の正極活物質の約2.5倍であり、このことは電池の単位体積あたりの容量向上に大きく寄与することにもなる。上記リチウム・銅複合酸化物の含量は負極の初期容量損失の大きさによって適宜変化させる。

【0031】本発明の電極を用いた二次電池の電解液としては、特に限定されることなく従来の非水溶媒系電解液が用いられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

【0032】本発明の電極を用いた二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、ノートパソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

【0033】

【実施例】本発明の具体的実施態様を以下に実施例をもって述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】実施例1～17

本発明である化学式 $Li_{1-x-a}A_xNi_{1-y-b}ByO_2$ （但し、Aはストロンチウムまたはバリウム、もしくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの中から選ばれた少なくとも2種のアルカリ土類金属元素、のいずれかであり、BはNiを除く少なくとも1種の遷移金属元素からなり、式中X、Yは、 $0 < X \leq 0.10$ 、 $0 < Y \leq 0.30$ 、a、bは、 $-0.10 \leq a \leq 0.10$ 、 $-0.15 \leq b \leq 0.15$ ；但し、Xは

A の総モル数を表し、A が2種以上のアルカリ土類金属元素からなる場合は、X は全アルカリ土類金属元素の総モル数であり、また、Y はBの総モル数を表し、B が2種以上の遷移金属元素からなる場合は、Y はNiを除く全遷移金属元素の総モル数である)で示される化合物として、下記の17種類を用いた実施例を例示する。

【0035】

実施例1. $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例2. $\text{Li}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例3. $\text{Li}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例4. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例5. $\text{Li}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例6. $\text{Li}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例7. $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例8. $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例9. $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例10. $\text{Li}_{0.98}\text{Ca}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例11. $\text{Li}_{0.98}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例12. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例13. $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例14. $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例15. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$
 実施例16. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$
 実施例17. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$
 この中で、前述の実施例1において用いた $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ の合成法について以下に詳細に説明する。

【0036】市販の高純度試薬の硝酸リチウム(LiNO_3)、水酸化ニッケル(Ni(OH)_2)、水酸化ストロンチウム・8水塩($\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)、水酸化コバルト(Co(OH)_2)を酸化物換算で $\text{Li}_{1.10}\text{Sr}_{0.022}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ となるように秤量し、自動乳鉢で十分に混合した後、アルミナ製のつぼ内に充填して、雰囲気焼成炉を用いて純酸素気流中(流量1リットル/分)、650℃で16時間保持し予備焼成した。室温まで冷却した後、再び自動乳鉢で30分間粉碎し、二次粒子の凝集を解砕した。そして、予備焼成と同様の雰囲気下で、800℃で24時間保持して本焼成し、室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で20分間粉碎して得られた粉末を蒸留水で2時間水洗した後、真空乾燥器を用いて150℃で4時間乾燥させ、再度自動乳鉢で1時間粉碎して本発明の正極活物質粉末とした。得られた粉末を定量組成分析したところ、 $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.020}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ の組成であることを確認し

た。

【0037】次に充放電特性評価用セルの作製方法について述べる。正極合剤は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン活物質を10wt%になるように調合したN-メチルピロリドン(NMP)溶液に、上記活物質：導電剤(アセチレンブラック)：結着剤が89重量部：4重量部：7重量部となるように混合し、窒素気流中自動乳鉢で30分間混合して作製した。これを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布し、乾燥器内90℃で乾燥後、裏面にも塗布、乾燥して両面に正極を形成した後、プレスして厚さ200μm、正極材塗布部の幅10mm、長さ20mmの正極を作製した。

【0038】次に、このようにして作製した正極の放電容量の評価を行った。電解液は1MLiBF₄を含むプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート(各々体積比で1：1)で、対極および参照極には金属リチウム箔を用いた、3極式セルで評価した。活物質当たりの電流密度は30mA/gの定電流で、4.2V(vs.Li⁺/Li)まで充電した。充電後に、充電と同じ電流密度で3.0V(vs.Li⁺/Li)まで放電した。さらに、充放電サイクルを繰り返し、200回目の放電容量と1回目の放電容量を比較して、次式で表される容量保持率を求めた。

【0039】容量保持率(%)=(200回目の放電容量)/(1回目の放電容量)×100 他の実施例についても、ストロンチウムの代わりにカルシウム、バリウムおよびマグネシウムを、コバルトの代わりに銅、マンガあるいはチタンを用いこと以外は、同様にして正極活物質を作製した。尚、定量組成分析についてはアルカリ金属元素についてはフレイム原子吸光法で、その他の金属元素についてはICP発光分光分析法を用い、いずれも誤差範囲内で各実施例に示した目的組成であることを確認した。

【0040】実施例18

$\text{Li}_{0.96}\text{Sr}_{0.002}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ の合成法について以下に詳細に説明する。

【0041】市販の高純度試薬の水酸化リチウム(LiOH)、水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)、水酸化ストロンチウム・8水塩(Sr(OH)₂・8H₂O)、水酸化コバルト(Co(OH)₂)を酸化物換算で $\text{Li}_{0.97}\text{Sr}_{0.002}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ となるように秤量し、自動乳鉢で十分に混合した後、アルミナ製のつぼ内に充填し、雰囲気焼成炉を用いて純酸素気流中(流量1リットル/分)、600℃で10時間保持し予備焼成した。室温まで冷却した後、再び自動乳鉢で30分間粉碎し、二次粒子の凝集を解砕した。そして、予備焼成と同様の雰囲気下で、750℃で12時間保持して本焼成し、室温まで冷却した後、メノウ製乳鉢で1時間粉碎して本発明の正極活物質粉末とした。得られた粉末を定量組成分析したところ、 $\text{Li}_{0.96}\text{Sr}_{0.002}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}$

0.10O₂ の組成であることを確認した。

【0042】充放電特性評価用セルの作製方法ならびに正極の放電容量の評価については実施例1と同様に行った。

【0043】ここで、各実施例の仕込み組成および定量分析組成を表1に示した。また、各実施例の初期容量と容量保持率を表2に示した。

【0044】さらに、以上の実施例以外に本発明の正極活物質と炭素繊維を組み合わせて作製した二次電池についても実施例19に示す。

【0045】実施例19

実施例1にて作製した正極活物質30mgを含む正極に、市販のPAN系炭素繊維（“トレカ” T-300、東レ（株）製）7mgを含む負極を、多孔質ポリプロピレンフィルム（セルガード#2500、ダイセル化学 *

*（株）製のセパレータを介して重ね合わせて、二次電池を作製した。電解液は、1MLiPF₆を含むプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート（各々体積比で1：1）を用いた。このようにして作製した二次電池を用いて、炭素繊維重量当たりの電流密度40mA/gの定電流で、4.10Vまで充電した。充電後、40mA/gの定電流で放電させた。この時の初期容量（正極活物質重量換算）と容量保持率の結果を表2に示した。

【0046】実施例20

10 実施例19で用いた正極活物質の10%を化学式Li₂CuO₂で表されるリチウム・銅複合酸化物に置き換えた正極を用いて作製した電池の初期容量（正極活物質重量換算）と容量保持率の結果を表2に示した。

【0047】

【表1】

表1. 実施例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
実施例1	Li1.10Sr0.022Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Sr0.02Ni0.90Co0.10O ₂
実施例2	Li1.05Sr0.05Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.95Sr0.05Ni0.90Co0.10O ₂
実施例3	Li0.99Sr0.11Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.90Sr0.10Ni0.90Co0.10O ₂
実施例4	Li1.10Ba0.022Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Ba0.02Ni0.90Co0.10O ₂
実施例5	Li1.05Ba0.05Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.95Ba0.05Ni0.90Co0.10O ₂
実施例6	Li0.99Ba0.11Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.90Ba0.10Ni0.90Co0.10O ₂
実施例7	Li1.10Mg0.011Ca0.011Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Mg0.01Ca0.01Ni0.90Co0.10O ₂
実施例8	Li1.10Mg0.011Ba0.011Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Mg0.01Ba0.01Ni0.90Co0.10O ₂
実施例9	Li1.10Mg0.011Sr0.011Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Mg0.01Sr0.01Ni0.90Co0.10O ₂
実施例10	Li1.10Ca0.011Sr0.011Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Ca0.01Sr0.01Ni0.90Co0.10O ₂
実施例11	Li1.10Ca0.011Ba0.011Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Ca0.01Ba0.01Ni0.90Co0.10O ₂
実施例12	Li1.10Ba0.011Sr0.011Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.98Ba0.01Sr0.01Ni0.90Co0.10O ₂
実施例13	Li1.10Sr0.022Ni0.90Cu0.10O ₂ Li0.98Sr0.02Ni0.90Cu0.10O ₂
実施例14	Li1.10Sr0.022Ni0.90Ti0.10O ₂ Li0.98Sr0.02Ni0.90Ti0.10O ₂
実施例15	Li1.10Ba0.022Ni0.90Mn0.10O ₂ Li0.98Ba0.02Ni0.90Mn0.10O ₂
実施例16	Li1.10Ba0.022Ni0.80Mn0.20O ₂ Li0.98Ba0.02Ni0.80Mn0.20O ₂
実施例17	Li1.10Ba0.022Ni0.70Mn0.30O ₂ Li0.98Ba0.02Ni0.70Mn0.30O ₂
実施例18	Li0.97Sr0.002Ni0.90Co0.10O ₂ Li0.96Sr0.002Ni0.90Co0.10O ₂

【表2】

表2. 実施例の初期容量と容量保持率

	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)		初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
実施例1	178	100	実施例11	176	97
実施例2	155	99	実施例12	177	98
実施例3	149	99	実施例13	150	92
実施例4	168	98	実施例14	156	85
実施例5	151	97	実施例15	157	80
実施例6	142	97	実施例16	140	71
実施例7	172	99	実施例17	127	64
実施例8	169	98	実施例18	182	98
実施例9	175	100	実施例19	155	96
実施例10	173	99	実施例20	170	98

比較例

比較例として下記の6種類を例示する。

【0048】比較例1

第3, 4成分を添加しないこと以外は実施例1と同様にして、 LiNiO_2 からなる正極活物質を作製し、実施例1と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0049】比較例2

ストロンチウムの代わりにマグネシウムを、またその添加量を20モル%としたこと以外は、実施例1と同様にして $\text{Li}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ からなる正極活物質を作製し、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0050】比較例3

ストロンチウムの添加量を20モル%としたこと以外は、実施例1と同様にして $\text{Li}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ からなる正極活物質を作製し、実施例1と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0051】

比較例4 $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$
マンガン添加量を40モル%としたこと以外は、実施例15と同様にして $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ からなる正極活物質を作製し、実施例1と同様にして、初期容量と容量保持率とを求めた結果を表3に示した。

【0052】

【表3】

表3. 比較例の初期容量と容量保持率

	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
比較例1	161	45
比較例2	120	85
比較例3	122	88
比較例4	112	49
比較例6	128	41

比較例5

実施例1において、仕込み量を $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ となるように調合し、本焼成後、水洗しないこと以外は実施例1と同様にして活物質を合成した。それを有機溶媒中、導電剤ならびに結着剤と混合しペーストを作製したところ、その混練開始から約10分でゲル化し、集電体への塗工は不可能であった。

【0053】比較例6 二次電池

正極活物質として比較例1で作製した LiNiO_2 を用いた以外は実施例19と同様に二次電池の作製、評価を行った。結果を表3に示した。

【0054】また、各比較例に示した正極活物質を定量組成分析したところ、比較例1～4は、誤差範囲内で目的組成であることを確認した。比較例1～4の仕込み組成および定量分析組成を表4に示した。

【0055】表2および表3から、本発明の正極活物質は、比較例1の未添加の LiNiO_2 系と比べて、充放電特性、特にサイクル特性が優れていることがわかる。また、実施例1～3と比較例2, 3からは、Xの値が0.10を越えると、特に初期容量が低下することが、また、実施例15～17、と比較例4からは、Yの値が0.30を越えると、特にサイクル特性が劣化することがわかる。この傾向が、添加元素を変えても、若干の変動はあるものの同様であることを確認している。また、

本発明の正極活物質に、電極性能を損ねることなく、さらに添加元素を加えてもよい。

【0056】また比較例5で合成した活物質には強アルカリ性物質が存在するため、導電剤および結着剤との混合物であるペーストがゲル化し、結果として良好な正極を作製することができなかった。比較例5と実施例1および18との比較から、良好な正極を得るためには活物質中に混入する強アルカリ性物質を除去するか、あるいはその生成を防止するような合成法が必要であることが分かる。さらに、実施例19と比較例6から、本発明の*10

*正極活物質を用いれば、サイクル特性に優れた二次電池が得られることがわかる。

【0057】さらに実施例19と実施例20の比較からリチウム・銅複合酸化物である Li_2CuO_2 を正極中に添加することによって正極活物質単位重量あたりの容量が向上し、なおかつ本発明の正極活物質への充放電に伴う負荷が軽減されることにより、サイクル容量保持率も向上していることがわかる。

【0058】

【表4】

表4. 比較例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
比較例1	$\text{Li} 1.10\text{N} \text{ i } 1.00\text{O}_2$ $\text{Li} 1.0\text{N} \text{ i } 1.0\text{O}_2$
比較例2	$\text{Li} 0.88\text{Mg} 0.22\text{N} \text{ i } 0.900\text{Co} 0.100\text{O}_2$ $\text{Li} 0.80\text{Mg} 0.20\text{N} \text{ i } 0.90\text{Co} 0.10\text{O}_2$
比較例3	$\text{Li} 0.88\text{Sr} 0.22\text{N} \text{ i } 0.900\text{Co} 0.100\text{O}_2$ $\text{Li} 0.80\text{Sr} 0.20\text{N} \text{ i } 0.90\text{Co} 0.10\text{O}_2$
比較例4	$\text{Li} 1.10\text{Ba} 0.022\text{N} \text{ i } 0.60\text{Mn} 0.40\text{O}_2$ $\text{Li} 0.98\text{Ba} 0.02\text{N} \text{ i } 0.60\text{Mn} 0.40\text{O}_2$

【0059】

【発明の効果】本発明により、高容量で充放電サイクル

に優れた正極活物質およびそれを用いた高性能の二次電池を提供することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-017430

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 07-288819

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 07.11.1995

(72)Inventor : TAKANISHI KEIJIRO

MATSUDA YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 06275432

Priority date : 09.11.1994

Priority country : JP

07101081

25.04.1995

JP

(54) POSITIVE ACTIVE MATERIAL, MANUFACTURE OF SAME AND NONAQUEOUS SOLVENT SECONDARY BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high performance active material having large capacity and excellent in a charging/discharging cycle and a secondary battery using the same.

SOLUTION: A compound expressed by a chemical formula: $\text{Li}_{1-X-a}\text{AXNi}_{1-Y-b}\text{BYO}_2$, (where A is Sr or Ba, otherwise at least two kinds of alkaline earth metal elements selected among Mg, Ca, Sr and Ba, B comprizes at least one kind of transition metal elements excepting Ni. In the formula, X and Y are defined as: $0 < X \leq 0.10$, $0 < Y \leq 0.30$, while a and b are defined as: $-0.10 \leq a \leq 0.10$, $-0.15 \leq b \leq 0.15$. Here, X represents total quantity of A in mol, but, if A comprises two or more kinds of alkaline earth metal elements, then X represents total quantity in mol of all of the alkaline earth metal elements, and if B comprises two or more kinds of transition metal elements, then Y represents total quantity in mol of all of the transition metal elements excepting Ni).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Chemical formula $\text{Li}_1\text{-X-a AX nickel}_1\text{-Y-b BY O}_2$ however, A -- strontium, barium, or magnesium -- At least two sorts of alkaline-earth-metal elements chosen from calcium, strontium, and barium, It is in ***** and B consists of at least one sort of transition-metals elements except nickel. the inside X and Y of a formula $0 < X \leq 0.10$, $0 < Y \leq 0.30$, and a and b - $0.10 \leq a \leq 0.10$, $-0.15 \leq b \leq 0.15$;; however X A The Total Number of Mols is Expressed and it is A. When Consisting of Two or More Sorts of Alkaline-Earth-Metal Elements X the total number of mols of a total-alkali earth-metal element -- it is -- moreover, Y the case where express the total number of mols of B and B consists of two or more sorts of transition-metals elements -- Y the total number of mols of all the transition-metals elements except nickel -- it is -- positive active material characterized by being the compound expressed

[Claim 2] A The positive active material according to claim 1 characterized by being ** strontium or barium.

[Claim 3] The positive active material according to claim 1 characterized by A being magnesium, calcium, strontium, and at least two or more sorts of alkaline-earth-metal elements chosen from barium.

[Claim 4] The positive active material according to claim 1 characterized by being $0 < X \leq 0.08$.

[Claim 5] The positive active material according to claim 1 characterized by being $0 < X \leq 0.05$.

[Claim 6] The positive active material according to claim 1 characterized by being $0 < Y \leq 0.25$.

[Claim 7] The positive active material according to claim 1 characterized by being $0 < Y \leq 0.20$.

[Claim 8] - The positive active material according to claim 1 characterized by being $0.05 \leq a \leq 0.05$.

[Claim 9] - The positive active material according to claim 1 characterized by being $0.02 \leq a \leq 0.02$.

[Claim 10] - The positive active material according to claim 1 characterized by being $0.08 \leq b \leq 0.08$.

[Claim 11] - The positive active material according to claim 1 characterized by being $0.04 \leq b \leq 0.04$.

[Claim 12] The manufacture method of the positive active material according to claim 1 characterized by removing the alkalinity which prepared the start raw material containing a lithium and A at 1.00 or more and 1.25 or less rate by the stoichiometry to the start raw material containing nickel and B, and generated the raw material after baking in the oxidizing atmosphere.

[Claim 13] The manufacture method of a positive active material according to claim 12 that removal of this alkalinity is characterized by being based on rinsing.

[Claim 14] The manufacture method of the positive active material according to claim 1 characterized by preparing the start raw material containing a lithium and A at 0.90 or more and less than 1.00 rate by the stoichiometry to the start raw material containing nickel and B, and calcinating it in an oxidizing atmosphere.

[Claim 15] The non-aqueous-solvent system rechargeable battery characterized by using a positive active material according to claim 1.

[Claim 16] The negative electrode using the active material which has irreversible capacity, and a positive active material and chemical formula $\text{Li}_2\text{ CuO}_2$ Non-aqueous-solvent system rechargeable battery characterized by consisting of positive electrodes containing the lithium and copper multiple

oxide expressed.

[Claim 17] The non-aqueous-solvent system rechargeable battery according to claim 16 characterized by this active material being an active material according to claim 1.

[Claim 18] The non-aqueous-solvent system rechargeable battery according to claim 15 or 16 characterized by using the positive active material manufactured by the method according to claim 12 to 14.

[Claim 19] The non-aqueous-solvent system rechargeable battery according to claim 15 or 16 characterized by using carbonaceous material for a negative-electrode active material.

[Claim 20] The non-aqueous-solvent system rechargeable battery according to claim 15 or 16 with which this carbonaceous material is characterized by being a carbon fiber.

[Claim 21] This carbon fiber is 100 micrometers of average length. Non-aqueous-solvent system rechargeable battery according to claim 15 or 16 characterized by having the shape of a staple fiber of the following.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to a positive active material, its manufacture method, and the non-aqueous-solvent system rechargeable battery that used this positive active material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the need over the rechargeable battery of small high capacity is increasing with the spread of portable devices, such as a video camera and a notebook sized personal computer. Although most rechargeable batteries used now are nickel-cadmium batteries which used the alkali electrolytic solution, a cell voltage is as low as about 1.2 V, and the improvement in an energy density is difficult. Therefore, the lithium secondary battery with which specific gravity uses the lithium metal whose current capacity per unit weight it is the lightest top, potential is ** very much, and is also the maximum in metal negative-electrode material among the simple substance of 0.534 and a solid-state was examined.

[0003] However, in the rechargeable battery which uses a lithium metal for a negative electrode, the lithium (dendrite) of arborescence recrystallizes on the surface of a negative electrode at the time of electric discharge, and this grows by the charge-and-discharge cycle. Growth of this dendrite breaks through the diaphragm (separator) arranged so that a positive electrode and a negative electrode may not contact, when the worst, as electrically as a positive electrode, it will be short-circuited, will ignite and it not only degrades the cycle property of a rechargeable battery, but it will destroy a cell. Carbonaceous material, such as corks, was used as the negative electrode, and doping and the rechargeable battery which repeats charge and discharge by carrying out ** doping were proposed in alkali-metal ion there as shown in JP,62-90863,A. It turns out that the degradation problem of the negative electrode in the repeat of charge and discharge which were mentioned above is avoidable with this. Moreover, an anion is doped and such various carbonaceous material can also be used as a positive electrode. As a rechargeable battery using the electrode which makes a basic principle doping of the lithium ion to the above-mentioned carbonaceous material, or an anion, JP,57-208079,A, JP,58-93176,A, JP,58-192266,A, JP,62-90863,A, JP,62-122066,A, JP,3-66856,A, etc. are well-known.

[0004] As such a carbonaceous material, you may use a thing, a powdered carbon fiber (the shape of the shape of a continuous glass fiber, and a staple fiber), or the powdered carbon fiber structure of a configuration etc. with which gestalt.

[0005] Furthermore, recently, that a cell voltage indicates 4V order to be appears to meet the demand of the formation of high-energy density, and the spotlight is captured. High-voltage-ization of a cell voltage is advanced to a positive electrode by search of the active material which shows high potential, and development, and inorganic compounds containing alkali metal, such as a transition-metals oxide and transition-metals chalcogen, are known. Especially, LiXCoO_2 ($0 < x \leq 1.0$), LiXNiO_2 , etc. think that it is the most promising from high potential, stability, and the point of being long lasting ($0 < x \leq 1.0$). Also in this, it is LiNiO_2 . LiCoO_2 It compares, a raw material is cost **, and that supply is

stable and since [although it is a 4V class active material further,] charge potential is low a little, research is energetically advanced from the advantage that decomposition of the electrolytic solution is suppressed etc.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, LiNiO_2 Although there was no problem especially in a cycle-life property when [of about 100 mAh/g] charge and discharge were comparatively repeated by low service capacity, when charge and discharge were repeated by the service capacity of about 100 or more mAh/g, remarkable capacity degradation was caused and the technical problem that it was unusable practically occurred.

[0007] Here, this invention persons are LiNiO_2 . As a result of considering the cause of degradation of the service capacity by the charge-and-discharge cycle of the lithium secondary battery used for the positive active material, the conclusion whether cycle degradation took place remarkably for the following two reasons was obtained. Namely, when the covalent bond of (1) nickel and oxygen is weak and carries out the day intercalation of the lithium at the time of charge, Cannot maintain the layer structure but structure is destroyed partially, and when the places a lithium carries out [places] an intercalation at the time of subsequent electric discharge decrease in number, cause degradation of service capacity. (2) -- LiCoO_2 a case -- the time of charge -- since [of a lithium] the tetravalent cobalt produced in connection with the day intercalation has an unpaired electron into 3d orbit (t_{2g}) -- electronic-conduction nature increases during charge -- receiving -- LiNiO_2 a case -- the time of charge - - having been generated -- tetravalent nickel It is thought that electronic-conduction nature falls while charging, since 3d orbit (t_{2g}) is filled with six electrons and an unpaired electron does not exist, consequently a big overvoltage is produced in early stages of electric discharge, and degradation of service capacity is caused.

[0008] LiNiO_2 Since (1) and (2) happen simultaneously, a case is considered to cause remarkable cycle degradation in connection with a charge-and-discharge cycle. Therefore, unless it solves both (1) and (2), it does not become an improvement of a practical cycle-life property. Then, some improvements, such as JP,5-299092,A ($\text{LiNi}_1\text{-XMnX O}_2$), JP,6-150929,A (LiX MY NiO_2 ; M is at least one of Na and K), and JP,5-325966,A, have been especially proposed about (1) since before. Although JP,6-150929,A tends to maintain the layer structure when the day intercalation of the lithium is carried out by replacing some lithiums by sodium or the potassium at the time of charge, the sodium or the potassium of a lithium layer checks diffusion of a lithium ion in this case, and it has the fault of reducing service capacity. Although JP,5-299092,A and JP,5-325966,A tend to maintain the layer structure when the day intercalation of the lithium is carried out by replacing some nickel by manganese or cobalt at the time of charge, they are inadequate for the practical cycle degradation improvement of which at least 100 times or more of cycle properties are required.

[0009] Furthermore, JP,4-171659,A has the publication about a compound which replaced some lithiums in multiple oxides, such as a cobalt acid lithium, by the magnesium which is alkaline earth metal. However, when there is no concrete publication about the effect at the time of applying this technique in the nickel acid lithium with which high capacity-ization is expected more compared with a cobalt acid lithium and this invention persons replaced 10% or more of lithium by alkaline earth metal in the nickel acid lithium and the nickel cobalt compound acid lithium, the result that capacity fell remarkably was obtained. Although the inclination of a cycle degradation improvement is seen, if the feature of the high capacity originally expected to these oxides is taken into consideration, it must be said that it is inadequate practically.

[0010] Moreover, some improvements, such as JP,62-90863,A and JP,6-124707,A, have been proposed also about (2). Although JP,62-90863,A (transition metals and N are [AX MY NZ O_2 ; A] at least one sort of aluminum, In, and Sn for alkali metal and M) tends to give electronic-conduction nature by replacing some nickel by aluminum etc., it has the inclination for discharge voltage to fall and has the fault of spoiling the feature of the high voltage and high-energy density which are originally expected to the lithium cell. Although JP,6-124707,A ($\text{LiY nickel1-X MeX O}_2$; Me is Cu, Zn, or Ag) tends to give electronic-conduction nature with transition-metals elements, such as copper replaced by replacing some

nickel by transition-metals elements, such as copper, it does not have any publication about improvement in a cycle-life property.

[0011] Moreover, JP,5-283076,A (LiY nickel1-X MeX O2; Me is Ti, V, Mn, or Fe) Although the layer structure tends to be maintained with transition-metals elements, such as replaced titanium, and it is going to give electronic-conduction nature when the day intercalation of the lithium is carried out by replacing some nickel by transition-metals elements, such as titanium, at the time of charge It is still inadequate for the practical cycle degradation improvement of which at least 100 times or more of cycle-life properties are required.

[0012] if in charge of composition of these lithiums nickel multiple oxide on the other hand -- LiNiO2 ** -- when compounding the active material of the composition to say, it is the common practice which a lithium hydroxide, a lithium carbonate, or a lithium nitrate is used as a source of a lithium, nickel hydroxide, nickel carbonate, or nickel oxide is used as a source of nickel, a lithium atomic number is mixed so that a nickel atomic number may be set to 1 to 1, and is calcinated in an oxidizing atmosphere Compounded LiNiO2 It belongs to the R-3m space group of hexagonal system, and the field which becomes c shaft orientations from each atom of nickel, oxygen, and a lithium ideally forms the layer structure piled up in good order. However, the atomic ratio of the lithium in the active material generated since some nickel atoms entered into a lithium atomic layer easily, and nickel will not be set to 1 to 1 by change of delicate baking conditions, but the empirical formula will become the compound expressed with Li1-X nickel1+X O2 (x> 0). This will mean that the amount of [of the source of a lithium] surplus exists at the time of baking, and, finally will mix it into an active material as strong-base nature matter, such as a lithium oxide or a lithium hydroxide. This mixed strong-base nature matter will have a bad influence on the electrolytic solution etc. at the processability row to the cell electrode of an active material, and it not only causes the fall of a cell property, but it will also reduce the productivity and repeatability. Therefore, when suppressing mixing to the lithium atomic layer of a nickel atom, and suppressing establishment of the synthesis method which obtains the active material of the purpose composition with sufficient repeatability, and mixing of the strong-base nature matter to the compound active material develops the rechargeable battery using the nickel system positive active material, it can be called an important technical problem.

[0013] Furthermore, in the electrode using carbonaceous material as a negative electrode, it has the problem that service capacity is small (initial capacity loss is large), to an early charge capacity. Although initial capacity loss is based also on the kind of carbon body, it is very as large as 20 - 60%, and 10% or less and the bird clapper are known for the first time after several times of charges and discharges. Especially the thing that initial capacity loss is in the rechargeable lithium-ion battery which used doping and ** doping of the lithium ion to this negative-electrode carbon body, using a carbon body as a negative electrode is a big problem. In this rechargeable lithium-ion battery, the lithium ion doped to a negative-electrode carbon body is supplied from a positive electrode through the electrolytic solution. Only the part of the excessive amount of lithiums equivalent to initial capacity loss also needs to put in a positive electrode too much. For this reason, it became the volume of a cell, or the increase in a weight, and was disadvantageous in respect of the energy density.

[0014] Various reasons of side reaction by the functional group on irreversible reaction and the front face of carbon by alkali-metal ion being doped as a cause of initial capacity loss by the portion in a carbon body by which a ** dope cannot be carried out easily, such as a solvent and electrolytic disassembly, are mentioned.

[0015] this invention tends to cancel the fault of the above-mentioned conventional technology, and aims at offering the highly efficient rechargeable battery using the positive active material and it which were excellent in the charge-and-discharge cycle with high capacity.

[0016]

[Means for Solving the Problem] this invention has the following composition, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0017] "(1) chemical-formula Li1-X-a AX nickel1-Y-b BY O2 however, A -- strontium, barium, or magnesium -- At least two sorts of alkaline-earth-metal elements chosen from calcium, strontium, and

barium, from at least one sort of transition-metals elements are in ***** and excluding [B] nickel -- becoming -- inside X and Y of a formula $0 < X \leq 0.10$, $0 < Y \leq 0.30$, and a and b - $0.10 \leq a \leq 0.10$, $-0.15 \leq b \leq 0.15$; however X A The Total Number of Mols is Expressed and it is A. When Consisting of Two or More Sorts of Alkaline-Earth-Metal Elements X It is the total number of mols of a total-alkali earth-metal element, and is Y. When the total number of mols of B is expressed and B consists of two or more sorts of transition-metals elements Y the total number of mols of all the transition-metals elements except nickel -- it is -- the positive active material characterized by being the compound expressed -- (2) As opposed to the start raw material which contains nickel or B for the start raw material containing a lithium and A by the stoichiometry 1.00 or more It prepares at 1.25 or less rate. a raw material in an oxidizing atmosphere After baking, The manufacture method of the positive active material the above-mentioned (1) publication characterized by removing the generated alkalinity, (3) As opposed to the start raw material which contains nickel or B for the start raw material containing a lithium and A by the stoichiometry 0.90 or more The manufacture method of the positive active material the above-mentioned (1) publication characterized by preparing at less than 1.00 rate and calcinating in an oxidizing atmosphere, (4) The negative electrode using the active material which has the non-aqueous-solvent system rechargeable battery characterized by using the positive active material of the above-mentioned (1) publication, and (5) irreversible capacity, a positive active material and chemical formula Li_2CuO_2 Non-aqueous-solvent system rechargeable battery characterized by consisting of positive electrodes containing the lithium and copper multiple oxide expressed. "

[0018]

[The mode of implementation of invention] As a result of considering an improvement of a cycle-life property wholeheartedly, this invention persons Chemical formula $\text{Li}_{1-X-a}\text{AX}\text{nickel}_{1-Y-b}\text{BY}\text{O}_2$ however, A -- strontium, barium, or magnesium -- At least two sorts of alkaline-earth-metal elements chosen from calcium, strontium, and barium, from at least one sort of transition-metals elements are in ***** and excluding [B] nickel -- becoming -- inside X and Y of a formula $0 < X \leq 0.10$, $0 < Y \leq 0.30$, and a and b - $0.10 \leq a \leq 0.10$, $-0.15 \leq b \leq 0.15$; however X A The Total Number of Mols is Expressed and it is A. When Consisting of Two or More Sorts of Alkaline-Earth-Metal Elements X It is the total number of mols of a total-alkali earth-metal element, and is Y. It is Y; when the total number of mols of B is expressed and B consists of two or more sorts of transition-metals elements. It came to find out the positive active material which has the general chemical formula that it is the total number of mols of all the transition-metals elements except nickel. Here, as a transition-metals element, manganese, a scandium, titanium, vanadium, chromium, iron, and cobalt showed the respectively same effect.

[0019] This by making small the amount of one or more sorts of alkaline-earth-metal elements replaced by the lithium with less than 10% of a lithium By being able to attain an improvement of a cycle-life property, pressing down the fall of capacity, and replacing nickel and a transition-metals element It becomes possible to maintain the layer structure and to give electronic-conduction nature, and it acts in multiplication with the effect of an alkaline-earth-metal element, it is, and that from which the good cycle-life property was acquired is conjectured.

[0020] Moreover, X If it becomes larger than 0.10, the alkaline-earth-metal element replaced by the lithium as above-mentioned will check diffusion of a lithium ion, will become a resistance component conversely, and service capacity will be reduced greatly. For suppressing the fall of service capacity, it is X. The one where the one smaller than 0.08 is more desirable still more desirable, and smaller than 0.05 is good. Moreover, Y If it becomes larger than 0.3, the crystal structure will become unstable and a cycle-life property will become bad. Preferably, it is Y. The one smaller than 0.25 is Y still more preferably. The one smaller than 0.2 is good.

[0021] Furthermore, a and b express the gap from stoichiometry nature. If a becomes smaller than -0.10, it will gel, while a positive-electrode paste kneads, and if it becomes large rather than 0.10 conversely, service capacity will decrease. From this point, $-0.05 \leq a \leq 0.05$ is $-0.02 \leq a \leq 0.02$ more desirable still more preferably. Moreover, if b becomes smaller than -0.15, service capacity will decrease, and if it becomes large rather than 0.15 conversely, while a positive-electrode paste kneads, it will gel. From this,

$-0.08 \leq b \leq 0.08$ is $-0.04 \leq b \leq 0.04$ more desirable still more preferably.

[0022] When adding and carrying out substitution dissolution of the components, such as an alkaline-earth-metal element concerning this invention, here, even if correctly prepared to the purpose composition, it was very difficult to obtain the active material of the purpose composition with sufficient repeatability. Although mixing to the lithium atomic layer of a nickel atom was considered that this mentioned above with the main causes, in order to attain substitution dissolution as the purpose composition, suppressing it, as a result of inquiring wholeheartedly, the following synthesis methods were found out.

[0023] That is, the start raw material containing (1) lithium and an alkaline-earth-metal element was superfluously prepared to the start raw material containing nickel and a transition-metals element, and rinsing etc. removed the generated strong-base nature matter after baking. In order to make homogeneity mix a lithium ion and alkaline-earth-metal ion more at this time, as a source of a lithium to be used, the low thing of the melting point is desirable and only suitable time may hold temperature near the melting point of the source of a lithium if needed at the time of the temperature up in the case of baking. Since the strong-base nature matter which the active material of the purpose composition was obtained by this with sufficient repeatability, and was generated by rinsing etc. was removed, there is also no bad influence to the processability to the electrode of an active material which was mentioned above etc., and the positive electrode which has high cycle retention by high capacity was able to be created.

[0024] Furthermore, as a method of preventing the mixing to the last active material, without performing strong-base nature matter removal operation by (2) rinsings etc., when having mixed a raw material and all the transition element atomic numbers containing nickel were set to 1, the method of making fewer than 1 all the atomic numbers that set the lithium and the alkaline-earth-metal element was also found out. the strong-base nature matter does not generate in the active material which this compounded, but the processability to the electrode of an active material etc. is boiled markedly, and can be improved By the way, generally it is LiNiO_2 . If a lithium atomic number is made fewer than that of nickel when compounding, a nickel atom enters mostly by the lithium atomic layer, and bringing about the fall of the cycle property by generation of a rock salt type crystal is known by the capacity fall by diffusion prevention of the lithium ion in a crystal, and the row (R. V.Moshtev et al. and Journal of Power Sources 54 329 (1995)). Even if it used this synthesis method in the case of the nickel system positive active material which contains alkaline earth metal like this invention to it, most falls of such an electrochemical property were not observed. That is, the positive active material of this invention can be said to be very useful not only the high electrochemical performance but in that it was more simple and the synthetic conditions of a nickel system positive active material that former very precise conditioning was needed were made into what has high repeatability.

[0025] Next, the manufacture method of the positive active material of this invention is described. As a lithium compound of a raw material, oxides, such as salts, such as a general lithium carbonate, a lithium nitrate, lithium sulfate, and a lithium hydroxide, a hydrate of those or a lithium oxide, and a peroxidation lithium, an iodation lithium, etc. are mentioned. A salt with the same said of nickel or its hydrate, and an oxide are mentioned, and the same start raw material is used about other alkaline earth metal and 3d transition metals. If even the synthetic condition is optimized even if it uses which start raw material, the same positive active material will be obtained.

[0026] A start raw material is prepared so that the alkaline-earth-metal element which are a lithium and an alloying element may be increased more than the target stoichiometry 1.00 to 1.25 times. In this way, it will cast, if there is need after fully mixing the prepared raw material, and after making solid phase reaction easy to cause, preliminary baking is usually carried out at 300-800 degrees C in oxidizing atmospheres, such as air and pure oxygen. And after cracking an aggregated particle using a ball mill, a grinding machine, etc., again, in the oxidizing atmosphere, the strong-base nature matter (a lithium or alkaline-earth-metal oxide) generated after this baking was usually removed at 500-900 degrees C, and by pulverization, classification operation, etc., grain refining was carried out and, subsequently it considered as the positive active material. It is checking by the component analysis that the composition which has homogeneity and repeatability more is acquired by this operation.

[0027] About the method of not performing strong-base nature matter removal operation, like the following, the start raw material was prepared so that it might become a 0.9 to 1.00 times as many mole ratio as this from all transition-metals elements about the alkaline-earth-metal element which are a lithium and an alloying element, and it calcinated, and it ranked second, pulverization and classification operation were performed, and it considered as the positive active material.

[0028] Especially as a negative-electrode carbonaceous material used for this invention, it is not limited and what generally calcinated the organic substance is used. Adding an electric conduction agent to the purpose of current collection, when not enough also has the desirable electronic-conduction nature of carbonaceous material.

[0029] Moreover, when carbonaceous material is a carbon fiber, especially as a carbon fiber used, it is not limited and what generally calcinated the organic substance is used. Although the pitch based carbon fiber specifically obtained from pitches, such as a PAN system carbon fiber obtained from a polyacrylonitrile (PAN), coal, or petroleum, the cellulose system carbon fiber obtained from a cellulose, the vapor-growth carbon fiber obtained from the gas of the low-molecular-weight organic substance are mentioned, the carbon fiber which calcinates polyvinyl alcohol, a lignin, a polyvinyl chloride, a polyamide, a polyimide, phenol resin, furfuryl alcohol, etc., and is obtained is sufficient. It is necessary to choose suitably the carbon fiber which fulfills the property in these carbon fibers according to the property of the electrode and cell by which a carbon fiber is used. When using it for the negative electrode of the rechargeable battery using the nonaqueous electrolyte containing an alkali-metal salt in the above-mentioned carbon fiber, a PAN system carbon fiber, a pitch based carbon fiber, and a vapor-growth carbon fiber are desirable. Especially, in that doping of alkali-metal ion, especially a lithium ion is good, a PAN system carbon fiber and a pitch based carbon fiber are desirable, and the pitch based carbon fiber which calcinates PAN system carbon fibers, such as the Toray Industries, Inc. "TOREKA" T series or "TOREKA" M series, and mezzo-soprano phase pitch coke, and is obtained also in this is used still more preferably. [of make]

[0030] Although what form may be taken in case a carbon fiber is used as an electrode, it arranges to 1 shaft orientations, or becomes a form with desirable making it the structure of the shape of the shape of a textile, or felt etc. As the structures, such as the shape of the shape of a textile, and felt, although textiles, knitting, a braid, a race, a network, the felt, paper, a nonwoven fabric, a mat, etc. are mentioned, points, such as a property of a carbon fiber and the electrode characteristic, to textiles, the felt, etc. are desirable. Moreover, you may use it by the binder etc., sticking a carbon fiber on charge collectors, such as copper foil, and the electric conduction agents in the end of a carbon powder etc. may be added further. When operability and productivity are taken into consideration, it is a staple-fiber-like carbon fiber still more preferably. Like the usual carbon powder, with an electric conduction agent and a binder, it can electrode-ize, can use, and also has the structure property still more peculiar to a carbon fiber. 100 micrometers of average length It is easy to deal with the following, and since a raise in bulk density is possible, it is more desirable. Chemical formula Li_2CuO_2 which does not participate in subsequent electrochemical reaction after deintercalating a lithium all over a positive electrode in using carbonaceous material as a negative electrode You may make the lithium and copper multiple oxide expressed contain. The initial capacity loss which the negative electrode has by this can be compensated, and the lithium in the above-mentioned positive active material can be used effectively. Furthermore, the amount of deintercalation of the lithium at the time of initial charge of this lithium and copper multiple oxide is about 2.5 times the above-mentioned positive active material, and is also that this contributes to the improvement in capacity of per unit volume of a cell greatly. The content of the above-mentioned lithium and copper multiple oxide is suitably changed with the size of initial capacity loss of a negative electrode.

[0031] Especially as the electrolytic solution of the rechargeable battery using the electrode of this invention, the conventional non-aqueous-solvent system electrolytic solution is used, without being limited. As the electrolytic solution of the rechargeable battery which consists of nonaqueous electrolyte which contains an above-mentioned alkali-metal salt in this, they are propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma. - A butyrolactone, N - A methyl pyrrolidone, an acetonitrile, N.N-

dimethylformamide, a dimethyl sulfoxide, a tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, methyl formate, a sulfolane, oxazolidone, a thionyl chloride, 1, 2-dimethoxyethane, diethylene carbonate, these derivatives, mixture, etc. are used preferably. As an electrolyte contained in the electrolytic solution, the halogenide of alkali metal, especially a lithium, a perchlorate, a thiocyanogen salt, a fluoride salt, a lithium fluoride salt, an arsenic fluoride salt, an aluminum fluoride salt, a trifluoromethyl sulfate, etc. are used preferably.

[0032] As a use of the rechargeable battery using the electrode of this invention, it can use for portable small electronic equipment, such as a video camera, a notebook computer, a word processor, a radio cassette recorder, and a cellular phone, widely by lightweight and high capacity using the feature of high-energy density.

[0033]

[Example] Although the concrete embodiment of this invention is described with an example below, this invention is not limited to this.

[0034] Chemical formula $\text{Li}_{1-X-a}\text{AX nickel}_{1-Y-b}\text{BY O}_2$ which is one to example 17 this invention however, A -- strontium, barium, or magnesium -- At least two sorts of alkaline-earth-metal elements chosen from calcium, strontium, and barium, from at least one sort of transition-metals elements are in ***** and excluding [B] nickel -- becoming -- inside X and Y of a formula $0 < X \leq 0.10$, $0 < Y \leq 0.30$, and a and b - $0.10 \leq a \leq 0.10$, $-0.15 \leq b \leq 0.15$; however X A The Total Number of Mols is Expressed and it is A. When Consisting of Two or More Sorts of Alkaline-Earth-Metal Elements X the total number of mols of a total-alkali earth-metal element -- it is -- moreover, Y the case where express the total number of mols of B and B consists of two or more sorts of transition-metals elements -- Y the total number of mols of all the transition-metals elements except nickel -- it is -- the example using the 17 following kinds is illustrated as a compound shown

[0035]

Example 1. $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 2. $\text{Li}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 3. $\text{Li}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 4. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 5. $\text{Li}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 6. $\text{Li}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 7. $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{calcium}_{0.01}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 8. $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 9. $\text{Li}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 10. $\text{Li}_{0.98}\text{calcium}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 11. $\text{Li}_{0.98}\text{calcium}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ example 12. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ Example 13. $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Nickel}_{0.90}\text{Cu}_{0.10}\text{O}_2$ Example 14. $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{Nickel}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_2$ Example 15. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Nickel}_{0.90}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ Example 16. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Nickel}_{0.80}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ Example 17. $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{Nickel}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ -- the Example 1 Above-mentioned in Inside of this -- Setting Used $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ A synthesis method is explained in detail below.

[0036] The lithium nitrate of a commercial high grade reagent (LiNO_3), Nickel hydroxide ($\text{nickel}_2(\text{OH})$), a strontium hydroxide and 8 monohydrate ($\text{Sr}(\text{OH})_2$ and $8\text{H}_2\text{O}$), It is $\text{Li}_{1.10}\text{Sr}_{0.022}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ by oxide conversion about cobalt hydroxide ($\text{Co}_2(\text{OH})$). After carrying out weighing capacity so that it may become, and fully mixing with an automatic mortar, it is filled up in the crucible made from an alumina. Using the atmosphere firing furnace, among the pure oxygen air current (a part for flow rate/of 11.), it held for 16 hours and preliminary baking was carried out at 650 degrees C. After cooling to a room temperature, the automatic mortar ground for 30 minutes again, and condensation of an aggregated particle was cracked. And after rinsing the powder which ground for 20 minutes and was obtained with the mortar made from agate after having held for 24 hours, carrying out actual baking at 800 degrees C under the same atmosphere as preliminary baking and cooling to a room temperature with distilled water for 2 hours, it was made to dry at 150 degrees C for 4 hours using a vacuum dryer, the automatic mortar ground again for 1 hour, and it considered as the positive-active-material powder of this invention. When the fixed quantity component analysis of the obtained powder was carried out, it is $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.020}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$. It checked that it was composition.

[0037] Next, the production method of the cell for charge-and-discharge characterization is described. a positive electrode -- N-methyl pyrrolidone (NMP) solution which prepared the polyvinylidene-fluoride

active material whose mixture is a binder so that it might become 10wt(s)% -- the above-mentioned active material:electric conduction agent (acetylene black) -- it mixed so that :binder might serve as the 89 weight sections:4 weight section:7 weight section, and with the automatic-among nitrogen air current mortar, it mixed for 30 minutes and produced After having applied this on aluminum foil with a thickness of 20 micrometers, applying and drying also after dryness and at the rear face at 90 degrees C in the oven and forming a positive electrode in both sides, it pressed and the positive electrode with the thickness of 200 micrometers, a width of face [of the positive-electrode material application section / of 10mm], and a length of 20mm was produced.

[0038] Next, service capacity of the positive electrode which carried out in this way and was produced was evaluated. The electrolytic solution is 1MLiBF₄. It is the propylene carbonate and dimethyl carbonate (it is 1:1 at a volume ratio respectively) which are included, and 3 pole type cell which used the metal lithium foil estimated in the counter electrode and the reference pole. the current density per active material -- the constant current of 30 mA/g -- it is -- 4.2V (vs.Li+/Li) up to -- it charged After charge, it discharged to 3.0V (vs.Li+ / Li) with the same current density as charge. Furthermore, the charge-and-discharge cycle was repeated, the 200th service capacity and the 1st service capacity were measured, and it asked for the capacity retention expressed with the following formula.

[0039] capacity retention (%) = {(200th service capacity)/(1st service capacity)} x 100 others -- an example -- instead of [of strontium] -- calcium, barium, and magnesium -- instead of [of cobalt] -- copper, manganese, or titanium -- using -- things -- except produced the positive active material: similarly In addition, about an alkali-metal element, it is [component analysis / fixed quantity] a frame atomic absorption method, and checked that it was the purpose composition which all showed to each example within error range using ICP emission spectrochemical analysis about other metallic elements. [0040] Example 18Li0.96Sr0.002 nickel0.90Co 0.10O₂ A synthesis method is explained in detail below.

[0041] The lithium hydroxide of a commercial high grade reagent (LiOH), Nickel hydroxide (nickel2 (OH)), a strontium hydroxide and 8 monohydrate (Sr(OH)₂ and 8H₂ O), It is Li0.97Sr0.002 nickel0.90Co 0.10O₂ by oxide conversion about cobalt hydroxide (Co₂ (OH)). Weighing capacity is carried out so that it may become. After fully mixing with an automatic mortar, it was filled up in the crucible made from an alumina, and using the atmosphere firing furnace, among the pure oxygen air current (a part for flow rate/of 11.), it held for 10 hours and preliminary baking was carried out at 600 degrees C. After cooling to a room temperature, the automatic mortar ground for 30 minutes again, and condensation of an aggregated particle was cracked. And after having held for 12 hours, carrying out actual baking at 750 degrees C under the same atmosphere as preliminary baking and cooling to a room temperature, the mortar made from agate ground for 1 hour, and it considered as the positive-active-material powder of this invention. When the fixed quantity component analysis of the obtained powder was carried out, it is Li0.96Sr0.002 nickel0.90Co 0.10O₂. It checked that it was composition.

[0042] About evaluation of the service capacity of a positive electrode, it carried out to the production method row of the cell for charge-and-discharge characterization like the example 1.

[0043] Here, preparation composition and quantitative-analysis composition of each example were shown in Table 1. Moreover, the initial capacity and the capacity retention of each example were shown in Table 2.

[0044] Furthermore, the rechargeable battery produced combining the positive active material and carbon fiber of this invention in addition to the above example is also shown in an example 19.

[0045] The negative electrode containing 7mg ("TOREKA" T-300, Toray Industries, Inc. make) of commercial PAN system carbon fibers was laid on top of the positive electrode containing 30mg of positive active materials produced in the example 19 example 1 through the separator of a porosity polypropylene film (Celgard #2500, product made from Die Cell Chemistry), and the rechargeable battery was produced. The electrolytic solution is 1MLiPF₆. The propylene carbonate and dimethyl carbonate (it is 1:1 at a volume ratio respectively) which are included were used. Thus, it charged to 4.10V using the produced rechargeable battery by the constant current of current density 40 mA/g per carbon fiber weight. It was made to discharge by the constant current of 40 mA/g after charge. The

result of the initial capacity at this time (positive-active-material weight conversion) and capacity retention was shown in Table 2.

[0046] It is chemical formula Li_2CuO_2 in 10% of the positive active material used in the example 20 example 19. The result of the initial capacity (positive-active-material weight conversion) of the cell produced using the positive electrode replaced with the lithium and the copper multiple oxide expressed and capacity retention was shown in Table 2.

[0047]

[Table 1]

表 1. 実施例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
実施例 1	$\text{Li} 1.10 \text{Sr} 0.022 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Sr} 0.02 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 2	$\text{Li} 1.05 \text{Sr} 0.05 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.95 \text{Sr} 0.05 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 3	$\text{Li} 0.99 \text{Sr} 0.11 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.90 \text{Sr} 0.10 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 4	$\text{Li} 1.10 \text{Ba} 0.022 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Ba} 0.02 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 5	$\text{Li} 1.05 \text{Ba} 0.05 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.95 \text{Ba} 0.05 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 6	$\text{Li} 0.99 \text{Ba} 0.11 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.90 \text{Ba} 0.10 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 7	$\text{Li} 1.10 \text{Mg} 0.011 \text{Ca} 0.011 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Mg} 0.01 \text{Ca} 0.01 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 8	$\text{Li} 1.10 \text{Mg} 0.011 \text{Ba} 0.011 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Mg} 0.01 \text{Ba} 0.01 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 9	$\text{Li} 1.10 \text{Mg} 0.011 \text{Sr} 0.011 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Mg} 0.01 \text{Sr} 0.01 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 10	$\text{Li} 1.10 \text{Ca} 0.011 \text{Sr} 0.011 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Ca} 0.01 \text{Sr} 0.01 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 11	$\text{Li} 1.10 \text{Ca} 0.011 \text{Ba} 0.011 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Ca} 0.01 \text{Ba} 0.01 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 12	$\text{Li} 1.10 \text{Ba} 0.011 \text{Sr} 0.011 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Ba} 0.01 \text{Sr} 0.01 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$
実施例 13	$\text{Li} 1.10 \text{Sr} 0.022 \text{Ni} 0.90 \text{Cu} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Sr} 0.02 \text{Ni} 0.90 \text{Cu} 0.10 \text{O}_2$
実施例 14	$\text{Li} 1.10 \text{Sr} 0.022 \text{Ni} 0.90 \text{Tl} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Sr} 0.02 \text{Ni} 0.90 \text{Tl} 0.10 \text{O}_2$
実施例 15	$\text{Li} 1.10 \text{Ba} 0.022 \text{Ni} 0.90 \text{Mn} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Ba} 0.02 \text{Ni} 0.90 \text{Mn} 0.10 \text{O}_2$
実施例 16	$\text{Li} 1.10 \text{Ba} 0.022 \text{Ni} 0.80 \text{Mn} 0.20 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Ba} 0.02 \text{Ni} 0.80 \text{Mn} 0.20 \text{O}_2$
実施例 17	$\text{Li} 1.10 \text{Ba} 0.022 \text{Ni} 0.70 \text{Mn} 0.30 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.98 \text{Ba} 0.02 \text{Ni} 0.70 \text{Mn} 0.30 \text{O}_2$
実施例 18	$\text{Li} 0.97 \text{Sr} 0.002 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$ $\text{Li} 0.96 \text{Sr} 0.002 \text{Ni} 0.90 \text{Co} 0.10 \text{O}_2$

[Table 2]

表 2. 実施例の初期容量と容量保持率

	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)		初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
実施例 1	1 7 8	1 0 0	実施例 11	1 7 6	9 7
実施例 2	1 5 5	9 9	実施例 12	1 7 7	9 8
実施例 3	1 4 9	9 9	実施例 13	1 5 0	9 2
実施例 4	1 6 8	9 8	実施例 14	1 5 6	8 5
実施例 5	1 5 1	9 7	実施例 15	1 5 7	8 0
実施例 6	1 4 2	9 7	実施例 16	1 4 0	7 1
実施例 7	1 7 2	9 9	実施例 17	1 2 7	6 4
実施例 8	1 6 9	9 8	実施例 18	1 8 2	9 8
実施例 9	1 7 5	1 0 0	実施例 19	1 5 5	9 6
実施例 10	1 7 3	9 9	実施例 20	1 7 0	9 8

The six following kinds are illustrated as an example of the example comparison of comparison.

[0048] except for not adding example of comparison 1 the 3rd and 4 component -- an example 1 -- the same -- carrying out -- LiNiO_2 from -- the becoming positive active material was produced and the result which asked for initial capacity and capacity retention was shown in Table 3 like the example 1 [0049] instead of [of example of comparison 2 strontium] -- magnesium -- moreover, except for having made the addition into 20-mol % -- an example 1 -- the same -- carrying out --

$\text{Li}_{0.80}\text{Mg}_{0.20}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ from -- the becoming positive active material was produced and the result which asked for initial capacity and capacity retention was shown in Table 3

[0050] except for having made the addition of example of comparison 3 strontium into 20-mol % -- an example 1 -- the same -- carrying out -- $\text{Li}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ from -- the becoming positive active material was produced and the result which asked for initial capacity and capacity retention was shown in Table 3 like the example 1

[0051]

example 4 of comparison Except for having made the addition of $0.40\text{O}\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{nickel}_{0.60}\text{Mn}_2$ manganese into 40-mol % an example 15 -- the same -- carrying out -- $\text{Li}_{0.98}\text{Ba}_{0.02}\text{nickel}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{O}_2$ from -- the becoming positive active material was produced and the result which asked for initial capacity and capacity retention was shown in Table 3 like the example 1

[0052]

[Table 3]

表 3. 比較例の初期容量と容量保持率

	初期容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
比較例 1	1 6 1	4 5
比較例 2	1 2 0	8 5
比較例 3	1 2 2	8 8
比較例 4	1 1 2	4 9
比較例 5	1 2 8	4 1

It sets in the example of comparison 5 example 1, and is $\text{Li}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{nickel}_{0.90}\text{Co}_{0.10}\text{O}_2$ about a charge. It prepared so that it might become, and the active material was compounded like the example 1

after this baking except not rinsing. When it was mixed with the binder in the inside of an organic solvent, and the electric conduction agent row and the paste was produced, it gelled about 10 minutes after the kneading start, and the coating to a charge collector was impossible.

[0053] Example 6 of comparison LiNiO₂ produced in the example 1 of comparison as a rechargeable battery positive active material Production of a rechargeable battery and evaluation were performed like the example 19 except having used. The result was shown in Table 3.

[0054] Moreover, when the fixed quantity component analysis of the positive active material shown in each example of comparison was carried out, it checked that the examples 1-4 of comparison were the purpose composition within error range. Preparation composition and quantitative-analysis composition of the examples 1-4 of comparison were shown in Table 4.

[0055] The positive active material of Table 2 and 3 to this invention is LiNiO₂ which is not added [of the example 1 of comparison]. Compared with a system, it turns out that the charge-and-discharge property, especially the cycle property are excellent. Moreover, it is X from examples 1-3 and the examples 2 and 3 of comparison. If a value exceeds 0.10, it is Y from examples 15-17 and the example 4 of comparison that especially initial capacity falls again. When a value exceeds 0.30, it turns out that especially a cycle property deteriorates. Even if this inclination changes an alloying element, some change is checking that a certain thing is the same. Moreover, you may add an alloying element to the positive active material of this invention further, without spoiling an electrode performance.

[0056] Moreover, since the strong-base nature matter existed in the active material compounded in the example 5 of comparison, the paste which is mixture with an electric conduction agent and a binder was not able to gel, and a positive electrode good as a result was not able to be produced. In order to obtain a good positive electrode from comparison with the example 5 of comparison, and examples 1 and 18, it turns out that a synthesis method which removes the strong-base nature matter mixed into an active material, or prevents the generation is required. Furthermore, it turns out that the rechargeable battery excellent in the cycle property will be obtained from an example 19 and the example 6 of comparison if the positive active material of this invention is used.

[0057] Li₂ CuO₂ which are furthermore the lithium and copper multiple oxide from comparison of an example 19 and an example 20 adding all over a positive electrode -- the capacity per positive-active-material unit weight -- improving -- in addition -- and by mitigating the load accompanying the charge and discharge to the positive active material of this invention shows that cycle capacity retention is also improving

[0058]

[Table 4]

表 4. 比較例の仕込み組成と定量分析組成

	上段：仕込み組成／下段：定量分析組成
比較例 1	L i 1.10 N i 1.00 O ₂ L i 1.0 N i 1.0 O ₂
比較例 2	L i 0.88 M g 0.22 N i 0.90 C o 0.10 O ₂ L i 0.80 M g 0.20 N i 0.90 C o 0.10 O ₂
比較例 3	L i 0.88 S r 0.22 N i 0.90 C o 0.10 O ₂ L i 0.80 S r 0.20 N i 0.90 C o 0.10 O ₂
比較例 4	L i 1.10 B a 0.022 N i 0.60 M n 0.40 O ₂ L i 0.98 B a 0.02 N i 0.60 M n 0.40 O ₂

[0059]

[Effect of the Invention] By this invention, the highly efficient rechargeable battery using the positive active material and it which were excellent in the charge-and-discharge cycle with high capacity can be offered.

[Translation done.]